

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 877 049 A1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
11.11.1998 Patentblatt 1998/46

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C08K 13/04**, C08K 3/04,  
C08K 7/06

(21) Anmeldenummer: **98107991.6**

(22) Anmeldetag: **30.04.1998**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorität: **06.05.1997 DE 19719150**

(71) Anmelder: **F.A. Rueb Holding GmbH  
79677 Schönau/Schwarzwald (DE)**

(72) Erfinder: **Baqué, Thomas, Dr.  
79677 Schoenau/Schwarzwald (DE)**

(74) Vertreter:  
**Grünecker, Kinkeldey,  
Stockmair & Schwanhäusser  
Anwaltssozietät  
Maximilianstrasse 58  
80538 München (DE)**

(54) **Elektrostatisch beschichteter Polyamidwerkstoff**

(57) Die Erfindung betrifft einen mit einem Pulverlack elektrostatisch beschichteten Polymamidwerkstoff aus einem Gemisch, enthaltend 25-90 Gew.-% Polyamid, 5-50 Gew.-% eines mineralischen Füllstoffs und 0,1-25 Gew.-% Ruß und/oder Kohlefasern.

Dieser Werkstoff ist zur Herstellung von Formteilen geeignet.

**EP 0 877 049 A1**

**Beschreibung**

Die Erfindung betrifft einen mit einem Pulverlack elektrostatisch beschichteten Polyamidwerkstoff.

5 Polyamidwerkstoffe kommen dort zur Anwendung, wo das Grundmaterial der Formstücke aus einem Werkstoff mit elektrischer Leitfähigkeit, hoher Wärmekapazität und hoher Wärmeformstabilität bestehen muß, der bei Temperaturen bis 240°C verwendet wird.

10 Polyamidfertigteile lassen sich nachträglich mit Spezialfarbstoffen im wäßrigen Bad bei ca. 70 bis 95°C auffärben. Für Oberflächeneffekte braucht man Lacke mit artverwandtem Grundstoff und Speziallösemittel. Spritzgußteile aus Polyamid können auch pulverlackiert werden. Diese Technik gewinnt im industriellen Bereich immer mehr an Bedeutung. Die Gründe hierfür liegen unter anderem in der Lösungsmittelfreiheit der Lacksysteme und in der einfachen Wiederaufbereitung der Pulverlacke.

Kombinationen von Metall- und Kunststoffteilen müssen jedoch getrennt in separaten Verfahren lackiert werden, wobei auch verschiedene Lacksysteme verwendet werden.

15 Die JP-A-58-176224 offenbart elektrostatisch beschichtete Polyamid-Zusammensetzungen, die elektrisch leitenden Ruß enthalten.

Die EP-A-667625 offenbart elektrostatisch beschichtete Polyamid-Zusammensetzungen, die metallische Pulver und Kohlefaser enthalten.

Diese im Stand der Technik bekannten Werkstoffe weisen einige Nachteile auf.

20 Die aus den oben beschriebenen Zusammensetzungen erhaltenen Werkstoffe besitzen ein hohes spezifisches Gewicht, was aufgrund ökonomischer, ökologischer und prozeßtechnischer Überlegungen in vielen Fällen unerwünscht ist.

25 Durch die Sedimentationsneigung des Metallpulvers im Spritzgußverfahren können Schwierigkeiten bei der Verarbeitung eines mit Metallpulver gefüllten Materials auftreten. Mit Ruß gefüllte Polyamidwerkstoffe zeigen häufig eine ungenügende Pulverlackanhaftung an den Werkstoff. Aus den oben genannten Zusammensetzungen gefertigte Formteile weisen zudem eine nicht optimale Dimensionsstabilität auf, d.h. sie zeigen eine Verzugsneigung.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen mit einem Pulverlack elektrostatisch beschichteten Polyamidwerkstoff anzugeben, der die oben genannten Mängel überwindet.

30 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch einen Polyamidwerkstoff der eingangs genannten Art aus einem Gemisch, enthaltend 25-90 Gew.-% Polyamid, 5-50 Gew.-% eines mineralischen Füllstoffs und 0,1-25 Gew.-% Ruß und/oder Kohlefaser, gelöst.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß der Zusatz eines mineralischen Füllstoffs in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches, zu Polyamidwerkstoffen mit deutlich verbesserten Eigenschaften führt.

35 Der erfindungsgemäße Werkstoff besitzt eine wesentliche geringere Dichte (bis zu Faktor 2,5), eine leichte Verarbeitung im Spritzgußsystem, eine verbesserte Pulverlackanhaftung an den Werkstoff, eine geringere Verzugsneigung der gefertigten Formteile und hohe Zeitstandfestigkeit bei hohen Temperaturen bei gleichzeitiger Beibehaltung der gewünschten mechanischen Eigenschaften, wie Zug-, Biege- und Druckfestigkeit, im Gegensatz zu mit Ruß oder mit Metallpulver/Kohlefaser-Gemischen gefüllten Werkstoffen. Der Zusatz des mineralischen Füllstoffs sorgt für eine gleichmäßige Ladungsverteilung im Werkstoff, was zu verbesserter, gleichmäßiger Lackanhaftung führt.

40 Darüberhinaus sorgt der Füllstoff für eine gesteigerte Dimensionsstabilität, auch bei hohen Temperaturen bzw. großen Temperaturschwankungen. So wird die Eignung des Polyamidwerkstoffs zur Kombination mit Metallteilen verbessert. Die bei den bekannten Polyamidwerkstoffen häufig zu beobachtende Kantenflucht tritt ebenfalls bei den erfindungsgemäßen Polyamidwerkstoffen nicht auf.

45 Das Polyamid des erfindungsgemäßen Werkstoffs kann irgendein Polyamid sein. Als Homopolymere sind Polyamid 6 oder Polyamid 66 bevorzugt. Weiterhin sind Copolymere, die aus üblichen Monomeren copolymerisiert werden können, bevorzugt. Illustrative Beispiele sind Copolyamide aus 6-Aminocapronsäure und 1,5 Hexandiammonium-adipat,  $\epsilon$ -Caprolactam und 11-Aminoundecansäure, oder 1,6-Hexandiamin, Adipinsäure und  $\epsilon$ -Caprolactam. Der Polyamidanteil des Werkstoffs beträgt 25 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 35 bis 80 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 55 bis 75 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches.

50 Der Füllstoff wird in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 40 Gew.-%, insbesondere bevorzugt von 15 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Werkstoffs eingemischt. Der mineralische Füllstoff kann irgendein üblicher mineralischer Füllstoff oder Mischungen davon sein. Illustrative Beispiele sind gefällte Kieselsäure, Calcium- und Aluminiumsilikate, Kreide, Kaolin, Calciumcarbonat, Calcium- und Bariumsulfat, Talk, Ton, Glimmer, Glasfasern und Glaskugeln. Bevorzugt werden als Füllstoff Keramikmaterialien eingesetzt, welche vorzugsweise eine Kugelform besitzen. Diese Füllstoffe haben üblicherweise einen mittleren Teilchendurchmesser von 0,01 bis 100  $\mu\text{m}$ , bevorzugt von 0,1 bis 50  $\mu\text{m}$  und insbesondere bevorzugt von 1 bis 20  $\mu\text{m}$ . Zeeosphere™-Keramikkugeln der Typen 200, 400, 600, 800 und 850 verwendet. Diese Keramikkugeln besitzen eine mittlere Teilchengröße von 1,3-17  $\mu\text{m}$ , bestimmt mit einem Coulter-Zähler.

Bevorzugt sind Keramikugeln aus Silicium und Aluminiumoxiden sowie deren Mischungen. Keramikugeln aus diesen Materialien, die einen inneren Hohlraum und dicke Wände aufweisen, sind insbesondere bevorzugt. Die Keramikugeln sollten eine Härte von etwa 7 auf der Mohs-Skala aufweisen. Die Keramikmaterialien sollten einen Erweichungspunkt von über 1000°C besitzen.

5 Der erfindungsgemäße Werkstoff enthält elektrisch leitenden Ruß und/oder Kohlefaser in einer Menge von 0,1 bis 25 Gew.-%. Die beiden Komponenten können einzeln als auch in Mischung eingesetzt werden. Die Menge an Ruß und/oder Kohlefaser ist bevorzugt 4 bis 15 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 6 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Werkstoffs. Liegen Ruß und Kohlefaser in einer Mischung vor, so kann das Mischungsverhältnis dieser beiden Komponenten beliebig gewählt werden. Bevorzugt ist ein Mischungsverhältnis im Bereich von 1:2 bis 2:1.

10 Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann weitere übliche Zusätze, wie Gleitmittel und/oder Stabilisatoren, enthalten. Diese beiden Komponenten können jeweils in einer Menge von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Werkstoffs, vorhanden sein. Bevorzugt werden 2 Gew.-% Gleitmittel sowie 1 Gew.-% Stabilisatorkomponente eingesetzt. Die Gleitmittel und Stabilisatoren können die üblicherweise verwendeten, bekannten Gleitmittel und Stabilisatoren für Polyamidwerkstoffe sein. Bevorzugt sind Calciumstearat, Natriumphosphit, Trisnonylphenylphosphit, 15 und Octadecyl[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat].

Erfindungsgemäße Werkstoffe können im Bereich konstruktiver Elemente, wie Verbindungsteile (Eckverbinder, Profilverbinder), sowie als Verkleidungsteile eingesetzt werden.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Die Angaben sind Gew.-%, soweit nicht anders angegeben.

20 Die Polyamid-Werkstoffe werden durch mechanisches Mischen mittels eines Taumel- oder Pflugscharmischers, Aufschmelzen dieses Gemisches in einem Doppelschneckenextruder und anschließender Austragung eines Granulats hergestellt.

**Beispiel 1:**

25

Polyamid 66	75,00%
Keramikkugeln (Zeeospheres™)	15,00%
Leitruß	7,00%
Stabilisatoren:	
Natriumphosphit	0,25%
Octadecyl[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat]	0,75%
Gleitmittel:	
Calciumstearat	2,00%

30

35

40 **Beispiel 2:**

45

Polyamid 6	59,00%
Keramikkugeln (Zeeospheres™)	30,00%
Kohlefaser	8,00%
Stabilisatoren:	
Trisnonylphenylphosphit	0,25%
Octadecyl[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat]	0,75%
Gleitmittel:	
Calciumstearat	2,00%

50

55

Beispiel 3:

5	Polyamid 66	75,00%
	Keramikkugeln (Zeeospheres™)	15,00%
	Kohlefaser	4,00%
10	Ruß	3,00%
	Stabilisatoren:	
	Natriumphosphit	0,25%
	Octadecyl[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat]	0,75%
15	Gleitmittel:	
	Calciumstearat	2,00%

Die Granulate wurden durch einen Spritzgußprozeß zu dem gewünschten Formstück umgeformt. Bei diesem Prozeß wird das Granulat über seinen Schmelzpunkt erhitzt und die resultierende Schmelze mit hohem Druck und hoher Geschwindigkeit in eine der Fertigteilkontur entsprechend geteilten Negativform gespritzt. Die Schmelze wird abgekühlt und das Fertigteil aus der Form genommen. Die erfindungsgemäßen Polyamidwerkstoffe zeigen eine bessere Pulverlackanhaftung geringere Verzugsneigung der gefertigten Formteile, leichtere Verarbeitung im Spritzgußprozeß und eine wesentlich geringere Dichte, als die im Stand der Technik beschriebenen Polyamidwerkstoffe.

Vergleichsversuche mit rußgefüllten Polyamid-Werkstoffen zeigen deutlich schlechtere Lackierqualität, sowie eine größere Problematik der Kantenflucht und Dimensionsstabilität.

Das so entstandene Polyamidteil kann mit einem Metallteil durch eine mechanische Steckverbindung kombiniert werden. Diese ist so ausgelegt, daß eine formschlüssige Verbindung stattfindet. Das Teil kann anschließend durch ein konventionelles Verfahren elektrostatisch mit einem Pulverlack beschichtet werden.

**Patentansprüche**

1. Mit einem Pulverlack elektrostatisch beschichteter Polyamidwerkstoff aus einem Gemisch, enthaltend 25-90 Gew.-% Polyamid, 5-50 Gew.-% eines mineralischen Füllstoffs und 0,1-25 Gew.-% Ruß und/oder Kohlefaser.
2. Polyamidwerkstoff nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Polyamid Polyamid 6 oder Polyamid 66 ist.
3. Polyamidwerkstoff nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Polyamid ein Copolyamid ist.
4. Polyamidwerkstoff nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Gemisch außerdem 0,5-5 Gew.-% eines Gleitmittels und/oder 0,5-5 Gew.-% eines Stabilisators enthält.
5. Polyamidwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der mineralische Füllstoff ein keramisches Material ist.
6. Polyamidwerkstoff nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das keramische Material in Kugelform ist.
7. Verfahren zur Herstellung eines Polyamidwerkstoffs nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß 25-90 Gew.-% Polyamid mit 5-50 Gew.-% eines mineralischen Füllstoffs und 0,1-25 Gew.-% Ruß und/oder Kohlefaser vermischt werden, das Gemisch in einem Extruder aufgeschmolzen wird und ein Granulat ausgetragen wird.
8. Verwendung des Polyamidwerkstoffs nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung eines Formteils.
9. Polyamidwerkstoff aus einem Gemisch, enthaltend 25-90 Gew.-% Polyamid, 5-50 Gew.-% eines mineralischen Füllstoffs und 0,1-25 Gew.-% Ruß und/oder Kohlefaser.



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 98 10 7991

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	EP 0 580 387 A (MITSUBISHI GAS) 26. Januar 1994	9	C08K13/04 C08K3/04 C08K7/06
Y	* Seite 4, Zeile 13 - Zeile 27; Anspruch 1; Beispiele 3-7 *	1-8	
Y,D	--- DATABASE WPI Section Ch, Week 8421 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A18, AN 84-129455 XP002072512 & JP 58 176 224 A (SHOWA DENKO KK) * Zusammenfassung *	1-8	
X	EP 0 578 245 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL) 12. Januar 1994 * Beispiele 15,16 *	9	
X	FR 2 596 567 A (MITSUBISHI GAS) 2. Oktober 1987 * Beispiele 1-3 *	9	
X	EP 0 231 663 A (DU PONT CANADA) 12. August 1987 * Seite 6, Zeile 46 - Zeile 47 *	9	
X	EP 0 407 832 A (BASF) 16. Januar 1991 * Seite 8, Zeile 47 - Zeile 52; Ansprüche 1,6 *	9	
X	US 4 339 374 A (A. OLSCHESKI ET AL.) 13. Juli 1982 * Ansprüche 1-4; Beispiel *	9	
X	GB 2 268 182 A (ASAHI) 5. Januar 1994 * Anspruch 1; Beispiel 12 *	9	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
BERLIN	23. Juli 1998	Boeker, R	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)